

明 細 書

多層構造体の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、押出成形におけるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(以下、EVOHと略記する)からなる多層構造体(積層体)の製造方法に関し、さらに詳しくは、特別にパージ剤を用いることなく、再立ち上げ後早急に良好な成形物を得ることができる多層構造体の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来より、EVOHは、ガスバリア性、溶剤バリア性に優れているため、食品等の包装用フィルムや容器、ガソリンタンクなどに成形されて使用されている。
- [0003] しかしながら、かかる成形時において、EVOHを用いて溶融成形を行い、一旦、成形機(溶融押出装置)の運転を長時間(特に4時間以上)停止した後再起動する場合において、成形機の樹脂流路内に存在するEVOHのゲルや分解物等を除去するために、長時間にわたって排出作業(パージ)を行う必要があり、パージが不完全な場合は成形物(製品)中にスジが発生したり、ゲルやブツの混入が発生したりして、良好な製品を得るのに膨大な時間と製品ロスをもたらす結果となる。
- [0004] すなわち、従来、成形加工を行った後、一旦、成形機(溶融押出装置)の運転を長時間(特に4時間以上)停止する前に、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、ポリスチレン(PS)、ポリプロピレン(PP)などをパージ剤(パージ樹脂)として用いて、成形機の樹脂流路内をかけるパージ剤でパージする方法がとられているが、かかるパージの時間を短縮するために、EVOH(被パージ樹脂)よりも粘度の高いパージ剤を使用したり、押出温度を下げたり、吐出量を増やすなどの方法も採用されている。しかし、このような方法においては、多量のパージ剤が必要となったり、操作が繁雑である等の問題を抱えており、また、被パージ樹脂よりも粘度の高いパージ剤を使用すると被パージ樹脂からパージ剤への置換時間は短縮されるが、逆に再起動の場合にパージ剤から被パージ樹脂へ置換する時にパージ剤を原因とするゲル、ブツの発生が長

期間にわたり続き製品ロスを大きくする要因ともなっていた。

- [0005] そこで、これらの欠点を解決すべく、EVOH組成物用のパージング剤として、EVOHに、ポリアミド／ポリエーテル共重合体、ポリエステル／ポリエーテル共重合体、ポリアミド／ポリエステル／ポリエーテル共重合体等の共重合体をブレンドしたパージング剤(例えば、特開平1-178545号公報参照)、ポリオレフィンあるいはポリオレフィンとEVOHのブレンド物に2族金属塩を配合したパージング剤(例えば、特開平5-279518号公報参照)、ある特定の溶融粘性指数(メルトインデックス)を満足するEVOH等の樹脂からなるパージング剤(例えば、特開平5-269754号公報参照)、疎水性熱可塑性樹脂と親水性熱可塑性樹脂および被パージ樹脂の可塑剤からなるパージング剤(例えば、特開平9-277340号公報参照)等のパージング剤が提案されている。
- [0006] しかしながら、上記の特開平1-178545号公報に開示のパージング剤は、EVOHとポリアミド系エラストマーを用いているためパージング剤そのものの安定性が悪く、パージング中においてもゲルやブツ等の異物が発生する恐れがあり、また特開平5-279518号公報に開示のパージング剤は、本発明者が詳細に検討したところ、パージング後の押出機内(金属表面)に僅かながらもパージング剤の残留が認められ、上記同様異物発生につながる恐れがあった。さらに特開平5-269754号公報に開示のパージング剤は、加熱時の粘度が低い(300分加熱後に非常に低粘度となる)ため異臭発生の原因となり製品に臭いが付く恐れがあり好ましくないという問題点を有しており、また特開平9-277340号公報に開示のパージング剤では可塑剤が揮発し、加工機を汚染する可能性があるという問題点を有していた。これらの欠点を克服できるパージング剤が望まれるところではあるが、いずれの場合にも、パージング剤を用いる以上は、EVOHからパージング剤への切り替え作業、さらにEVOHの再溶融成形開始時には、パージング剤からEVOHへの切り替え作業は必須であり、作業が煩雑になり、さらにはEVOHの相当量のロスも生じ、また、実際にはEVOHだけでなく他樹脂との組み合わせで多層シート等として成形されることが多いため、該多層シート等の安定成形までにEVOHだけではなく他樹脂のロスも生じて非常に不経済である。また、このときにパージング剤を含む屑も多量に発生し、屑はパージング剤とい

う特殊な樹脂を含むことから、再生材料として利用した場合、ボトルの衝撃強度を低下させる為、再利用することができず、ゴミとして処分する必要がある。

- [0007] 一方、パーージが終了した後は、成形機(ダイス)のヒーターを切り、温度を室温付近まで下げ、再立ち上げ時に加工温度まで昇温することが行われているが、最近の成形機の大型化傾向や、特にガソリタンク等の大型の容器を成形する加工機では、再昇温に時間がかかり、生産性が低下するという問題点も見られるようになってきた。

発明の開示

- [0008] そこで、本発明者は、かかる現況に鑑みて、特別なパーージング剤を用いることなく、また、再立ち上げ時に速やかに製品取りが可能となる成形加工方法について鋭意研究を重ねた結果、EVOHおよび他の樹脂をダイスを有する溶融成形機に供給して多層構造体を成形加工するにあたり、一定時間溶融成形加工を行った後に再度溶融成形加工を開始するまでの間、溶融成形機内に滞留しているEVOHを溶融成形時の加工温度より0〜100℃低い温度で放置しておく成形加工方法が上記の問題点を解決できることを見出して本発明を完成するに至った。

- [0009] なお、本発明においては、さらに溶融成形加工を中止し、再度溶融成形加工を開始するまでの間にダイスリップ部から流出するエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物および他の樹脂の容積がダイスの容積の2〜30容量%とすること、EVOH組成物がホウ素化合物をホウ素換算で0.001〜0.5重量%含有してなること、EVOHの溶融粘度比が0.5〜10であること等が好ましい実施態様である。ここで、かかる溶融粘度比とは、EVOHを190℃の無酸素下で4時間放置した時の溶融粘度(V4)と24時間放置した時の溶融粘度(V24)の比(V24/V4)を意味するものである。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 以下、本発明について具体的に説明する。

- [0011] 本発明に用いられるEVOHとしては特に限定されないが、エチレン含有量が10〜70モル% (さらには20〜60モル%、特には25〜50モル%)、酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%以上 (さらには95モル%以上、特には99モル%以上) のものが好ましく用いられ、該エチレン含有量が10モル%未満では成形物の高湿時のバリア性、溶融成形性が低下し、逆に70モル%を越えると成形物にバリア性を付与することが

困難となり、さらに酢酸ビニル成分のケン化度が90モル%未満でも成形物のバリア性、熱安定性、耐湿性等が低下して好ましくない。

[0012] また、EVOHのメルトフローレート(MFR) (210℃、荷重2160gで測定。以下同様)については、特に限定はされないが、0.5～100g/10分(さらには1～50g/10分、特には3～35g/10分)が好ましく、該メルトフローレートが該範囲よりも小さい場合には、成形時に押出機内が高トルク状態となって押出加工が困難となる傾向にあり、また該範囲よりも大きい場合には、成形性が低下して、多層構造体(積層体)を成形したときには積層体中のEVOH含有層の厚み精度が低下して好ましくない。

[0013] さらに、EVOHとして、溶融粘度比が0.5～10(さらには0.7～8)のものをを用いることが好ましく、かかる溶融粘度比が0.5未満の場合は成形機内にEVOHを放置しておく間に、焼けや変色、あるいは分解ガスが発生する恐れがあり、逆に10を超えるると再立ち上げ(成形再開)後、長時間にわたって成形物に筋が発生する恐れがあり好ましくない。なお、ここで言う溶融粘度比とは、190℃で4時間および24時間放置した時の溶融粘度の比(24時間後の溶融粘度/4時間後の溶融粘度)で、溶融粘度比の測定にあたっては、190℃でキャピラリーレオメーターを用い、190℃での放置もキャピラリーレオメーターのシリンダー内で行い、装置としては島津製作所(株)製『フローテスターCFT-500C』を用いて測定することができ、キャピラリー径は1mmでキャピラリー長10mmで吐出加重10kgfで測定すればよい。

[0014] 該EVOHは、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化によって得られ、該エチレン-酢酸ビニル共重合体は、公知の任意の重合法、例えば、溶液重合、懸濁重合、エマルジョン重合などにより製造され、エチレン-酢酸ビニル共重合体のケン化も公知の方法で行い得る。

[0015] また、本発明では、本発明の効果を阻害しない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合していてもよく、かかる単量体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1～18のモノまたはジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1～18のN-アルキルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン

酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1〜18のN-アルキルメタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアン化ビニル類、炭素数1〜18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチルー(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。また、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化等、後変性されても差し支えない。

[0016] また、EVOHとして、異なる2種以上のEVOHを用いることも可能で、このときは、エチレン含有量が5モル%以上(さらには5〜25モル%、特に8〜20モル%)異なり、および/またはケン化度が1モル%以上(さらには1〜15モル%、特に2〜10モル%)異なり、および/またはMFRの比が2以上(さらには3〜20、特に4〜15)であるEVOHのブレンド物を用いることにより、ガスバリア性を保持したまま、さらに柔軟性、熱成形性、製膜安定性等が向上するので有用である。異なる2種以上のEVOH(ブレンド物)の製造方法は特に限定されず、例えばケン化前のエチレン-酢酸ビニル共重合体の各ペーストを混合後ケン化する方法、ケン化後の各EVOHのアルコールまたは水とアルコールの混合溶液を混合する方法、各EVOHを混合後熔融混練する方法などが挙げられる。

[0017] 本発明で用いられるEVOH中には、酢酸、リン酸等の酸類やそのアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等の金属塩を含有させることも、EVOHの熱安定性、ロングラン成形性、接着剤を用いて多層フィルムとしたときの接着剤樹脂との層間接着性、加熱延伸成形性等が向上する点で好ましく、特に、アルカリ(土類)金属塩がその

効果に優れる点で好ましく用いられる。

[0018] さらに、本発明で用いられるEVOHにはホウ素化合物を含有させることが好ましく、かかるホウ素化合物は、EVOH中にホウ素換算で10〜5000ppm(さらに20〜3000ppm)含有させることが好ましく、かかる含有量が10ppm未満では再立ち上げ時にパージされるEVOHの量が多くなる傾向があり、逆に5000ppmを越えると得られる成形物の外観が悪化する傾向にあり好ましくない。

[0019] かかるホウ素化合物としては、ホウ酸またはその金属塩、例えばホウ酸カルシウム、ホウ酸コバルト、ホウ酸亜鉛(四ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛等)、ホウ酸アルミニウム・カリウム、ホウ酸アンモニウム(メタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等)、ホウ酸カドミウム(オルトホウ酸カドミウム、四ホウ酸カドミウム等)、ホウ酸カリウム(メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウム等)、ホウ酸銀(メタホウ酸銀、四ホウ酸銀等)、ホウ酸銅(ホウ酸第2銅、メタホウ酸銅、四ホウ酸銅等)、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)、ホウ酸鉛(メタホウ酸鉛、六ホウ酸鉛等)、ホウ酸ニッケル(オルトホウ酸ニッケル、二ホウ酸ニッケル、四ホウ酸ニッケル、八ホウ酸ニッケル等)、ホウ酸バリウム(オルトホウ酸バリウム、メタホウ酸バリウム、二ホウ酸バリウム、四ホウ酸バリウム等)、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム(オルトホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、メタホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム等)、ホウ酸マンガン(ホウ酸第1マンガン、メタホウ酸マンガン、四ホウ酸マンガン等)、ホウ酸リチウム(メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム等)などの他、ホウ砂、カーナイト、インヨーアイト、コトウ石、スイアン石、ザイベリ石等のホウ酸塩鉱物などが挙げられ、好適にはホウ砂、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム(メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウム等)が用いられる。

[0020] また、かかるアルカリ(土類)金属塩としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等の、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ベヘニン酸等の有機酸や、硫酸、亜硫酸、炭酸、リン酸等の無機酸の金属塩が挙げら

れ、好適には酢酸塩、リン酸塩、リン酸水素塩である。かかる金属塩の含有量としては、EVOHに対して金属換算で5〜1000ppm(さらには10〜500ppm、特には20〜300ppm)とすることが好ましく、かかる含有量が5ppm未満ではその含有効果が充分得られないことがあり、逆に1000ppmを越えると多層フィルム等を成形したときに得られる多層フィルムの外観が悪化することがあり好ましくない。なお、2種以上のアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の塩が含有される場合は、その総計が上記の含有量の範囲にあることが好ましい。

[0021] 上記の酸類やその金属塩、あるいはホウ素化合物をEVOHに含有させる方法については、特に限定されず、ア)含水率20〜80重量%のEVOHの多孔性析出物を、酸類やその金属塩、あるいはホウ素化合物の水溶液と接触させて含有させてから乾燥する方法、イ)EVOHの均一溶液(水／アルコール溶液等)に酸類やその金属塩、あるいはホウ素化合物を含有させた後、凝固液中にストランド状に押し出し、次いで得られたストランドを切断してペレットとして、さらに乾燥処理をする方法、ウ)EVOHと酸類やその金属塩、あるいはホウ素化合物を一括して混合してから押出機等で溶融混練する方法等を挙げることができ、さらに酸類やその金属塩を含有させる方法としては、EVOHの製造時において、ケン化工程で使用したアルカリ(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)を酢酸等の酸類で中和して、残存する酢酸等の酸類や副生成する酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等のアルカリ金属塩の量を水洗処理により調整したりする方法等を挙げることができる。本発明の効果をより顕著に得るためには、酸類やその金属塩の分散性に優れる点で、ア)またはイ)の方法が好ましい。

[0022] さらに、本発明においては、本発明の目的を阻害しない範囲において、成形加工前あるいは成形加工時に、EVOHに飽和脂肪族アミド(例えばステアリン酸アミド等)、不飽和脂肪酸アミド(例えばオレイン酸アミド等)、ビス脂肪酸アミド(例えばエチレンビスステアリン酸アミド等)、低分子量ポリオレフィン(例えば分子量500〜10,000程度の低分子量ポリエチレン、または低分子量ポリプロピレン等)などの滑剤、無機塩(例えばハイドロタルサイト等)、可塑剤(例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコールなど)、酸素吸収剤[例えば無機系酸素吸収剤として、還元鉄粉類、さらにこれに吸水性物質や電解質等を加えたもの、アルミニ

ウム粉、亜硫酸カリウム、光触媒酸化チタン等が、有機化合物系酸素吸収剤として、アスコルビン酸、さらにその脂肪酸エステルや金属塩等、ハイドロキノン、没食子酸、水酸基含有フェノールアルデヒド樹脂等の多価フェノール類、ビス-サリチルアルデヒド-イミンコバルト、テトラエチレンペンタミンコバルト、コバルト-シッフ塩基錯体、ポルフィリン類、大環状ポリアミン錯体、ポリエチレンイミン-コバルト錯体等の含窒素化合物と遷移金属との配位結合体、テルペン化合物、アミノ酸類とヒドロキシル基含有還元性物質の反応物、トリフェニルメチル化合物等が、高分子系酸素吸収剤として、窒素含有樹脂と遷移金属との配位結合体(例えばメタキシレンジアミンとコバルトの組合せ)、三級水素含有樹脂と遷移金属とのブレンド物(例えばプロピレンオリゴマーとコバルトの組合せ)、炭素-炭素不飽和結合含有オリゴマーと遷移金属とのブレンド物(例えばブタジエンオリゴマーとコバルトの組合せ)、アントラキノン化合物等や、さらにこれらの配合物に光開始剤(例えばベンゾフェノン等)や過酸化補足剤(例えば市販の酸化防止剤等)や消臭剤(例えば活性炭等)を添加したものなど]、熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、アンチブロッキング剤(例えばタルク微粒子等)、スリップ剤(例えば無定形シリカ等)、充填材(例えば無機フィラー等)などを配合しても良い。

[0023] 本発明は、上記のようなEVOH(組成物)を他の樹脂と共に用いて、ダイスを有する溶融成形機に供給して多層構造体を成形加工するにあたり、一定時間溶融成形加工を行った後に再度溶融成形加工を開始するまでの間、溶融成形機内に滞留しているEVOHを溶融成形時の加工温度より0〜100℃低い温度で放置しておくことを最大の特徴とするもので、かかる成形加工について以下に説明する。

[0024] 本発明に用いる成形加工機としては特に制限はなく、ダイスを備えた溶融押出機を用いればよく、かかる押出機としては、単軸押出機や2軸、4軸といった多軸押出機が使用でき、また、ダイスとしてはTダイス、丸ダイス、ブロー成形ダイス等を使用することができる。

[0025] また、EVOHの加工温度としては、200〜270℃(さらには210〜250℃、特に20〜240℃)とすることが好ましく、200℃未満ではEVOHがスムーズに流れないためか、層厚みが不均一になることがあり、逆に270℃を超えると分解ガスの発生や着

色が発生する恐れがあり好ましくない。

- [0026] 本発明においては、まず上記のような条件を採用して、従来公知の方法で、EVOHの多層溶融成形を行う。例えば、 $L/D=20\sim40$ 、C. R. (スクリーンの圧縮比) = $1.5\sim6.0$ で $15\sim120\text{mm}$ ϕ のスクリーンを備えた複数の単軸押出機の先端に $30\sim200\text{mm}$ ϕ の多層下向き丸ダイスを備えたブローボトル成形機を用いて、少なくともそのうち一つの押出機にEVOHを供給し、その他の押出機にはEVOH以外の他の樹脂(熱可塑性樹脂)を供給し、押出機およびダイスの設定温度を $190\sim280^\circ\text{C}$ とし、スクリー回転数 $10\sim100\text{rpm}$ にて $0.5\sim500\text{kg/hr}$ の吐出量で多層ボトルの成形を行うことができる。かかる製膜(連続溶融成形)を一定時間行った後、再度溶融成形加工を開始するまでの間、溶融成形機内に滞留しているEVOHを排出(パージ)することなく、成形機内に放置しておくのである。
- [0027] そして、このときの成形機の設定温度を、溶融成形時の加工温度より $0\sim100^\circ\text{C}$ (さらには $0\sim80^\circ\text{C}$ 、特には $0\sim50^\circ\text{C}$)低い温度とし、4時間以上(さらには4～100時間、特には8～80時間)放置しておくものである。このときにかかるEVOHの温度が加工温度よりも高いと滞留するEVOHに焼けや分解ガスが発生し樹脂が着色することにより、パージに多大な時間を必要となり、逆に加工温度よりも 100°C を超えるほど低い温度で放置した場合も、再加温時に焼けや分解ガスの発生や樹脂粘度の上昇により、再立ち上げ時のパージに多大な時間を要し、また、再立ち上げ時の成形物にスジが発生しやすく、本発明の目的を達成することが困難となる。
- [0028] なお、本発明においては、EVOH以外の他の樹脂についての放置温度は特に制限されるものではない。
- [0029] また、本発明においては、上記の放置期間(通常は4時間以上、さらには5～100時間、特には10～60時間)中にダイス内のEVOHの流出量を一定量以下に保持することが再立ち上げ時間を短縮でき好ましい。
- [0030] すなわち、放置している間のEVOHのダイス外への流出量をダイス内のEVOH容量に対して $2\sim30\%$ (さらには $5\sim25\%$ 、特には $10\sim20\%$)とするのである。流出量が 30% を超える場合はダイス内でヤケが生じるためか再立ち上げ時にスジの発生が多くなってパージに多大な時間が必要となり、逆に 2% 未満でもダイスのリップ部にヤ

ケが生じるためかパーージに多大な時間が必要となり好ましくない。

- [0031] かかる流出量を保持する方法に関しては、特に限定するものではないが、各樹脂の各温度における溶融粘度の変化を把握し、それに応じた放置温度を加工温度より0〜100℃低い温度の中で調整する方法、また、直接的にはダイスのリップ部に流出防止の為の板を放置時のみにあてがう等の方法により行えばよい。
- [0032] 本発明は、EVOH層を含む多層構造体の成形時に有用で、かかるEVOH層以外の層に用いられる他の樹脂(熱可塑性樹脂)としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン(炭素数4〜20の α -オレフィン)共重合体、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独または共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独または共重合体を不飽和カルボン酸またはそのエステルでグラフト変性したものなどの広義のポリオレフィン系樹脂、ポリエステル、ポリアミド、共重合ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ポリスチレン、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族または脂肪族ポリケトン、さらにこれらを還元して得られるポリアルコール類、さらには他のEVOH等が挙げられるが、積層体の物性(特に強度)等の実用性の点から、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)が好ましく用いられる。
- [0033] また、上記の多層構造体の層構成としては、熱可塑性樹脂層を両最外層とするもので、EVOH(を含む)層をa、熱可塑性樹脂層をbとすると、b/a/bの層構成だけでなく、b/a/b/a/b等や、さらにはEVOHと熱可塑性樹脂の混合物からなるリグラインド層をRとすると、b/R/a/b、b/R/a/R/b、b/a/R/a/b、b/R/a/R/a/R/b等とすることも可能で、好適にはb/a/b、b/R/a/bの層構成が採用され、またこれらの層構成のbには必要に応じて、該リグラインド層に用いられる該混合物や後述の接着性樹脂を配合することも可能である。さらに、これらの層構成においては、必要に応じて各層間には接着性樹脂(例えば、カルボン酸変性が

リオレフィン系樹脂等)が使用される。また、各層の厚みとしては、用途・容器形態や要求される物性などにより一概には言えないが、aが10〜2000 μm (さらには30〜500 μm)、bが30〜10000 μm (さらには100〜5000 μm) 程度である。

[0034] また、本発明の製造方法は、特に容器の成形時に有用で、例えば、上記の熱可塑性樹脂層/EVOH層/熱可塑性樹脂層の層構成を有する容器を製造するにあたり、EVOHおよび熱可塑性樹脂を射出成形機、ダイレクトブロー成形機、射出ブロー成形機等に供して、本発明の方法を実施すればよく、好適にはダイレクトブロー成形方法が採用される。

[0035] 本発明の製造方法をダイレクトブロー成形に適用するにあたっては、特に限定するものではないが、EVOH層、基材樹脂層、接着樹脂層、回収樹脂層の少なくとも4つの押出機が設けられた丸ダイスでEVOHを中間層とする多層のパイプ状樹脂(パリソン)を押出し、得られたパリソンを一對のボトル形状のあわせ金型で挟み、パリソンの上下を閉じて、パリソン内に吹き込み口から空気を吹き込んで膨らまして金型に押しつけると同時に冷却して固化させ、多層のボトルを成形する方法が採用される。

[0036] かくして得られた容器は、自動車のガソリン等の燃料用タンクをはじめ、農薬、試薬、灯油等の炭化水素を主成分とする揮発性化合物の輸送・保管・貯蔵用のボトル、タンク、ドラム等各種の容器として有用である。

[0037] 以下に、実施例を挙げて本発明の方法を具体的に説明する。なお、以下「%」とあるのは、特にことわりのない限り、重量基準を意味する。

[0038] 実施例1

EVOH[エチレン含有量32モル%、ケン化度99.5モル%、MFR12g/10分(210°C、荷重2160g)、ホウ素化合物をホウ素換算で380ppm含有、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で180ppm含有、熔融粘度比6]、HDPE[高密度ポリエチレン、日本ポリケム(株)製『ノバテックHD HB431』]および接着性樹脂[無水マレイン酸変性高密度ポリエチレン、三菱化学(株)製『モディックAP H501』]を用いて、4種6層のブロー成形機に供して、外側からHDPE層/回収層/接着性樹脂層/EVOH層/接着性樹脂層/HDPE層の層構成を有する4種6層のボトル(胴部の厚みが70 μm /210 μm /20 μm /100 μm /20 μm /290 μm で、容量500cc)を8時

間成形した。

[0039] なお、このときのブロー成形においては、各々の層の押出機は30mmφの単軸押出機で21mmφの下向きの丸ダイスを装備し、ダイス内の樹脂容量は140cm³のもので使用した。また、回収層中のEVOHの含有量は1%となるように回収樹脂量とバージンのHDPEの比率を調整した。さらに、各層の加工機の設定温度はすべて210℃に設定し、ダイスの温度も210℃に設定した。

[0040] 8時間成形を行った後、設定温度のままで8時間放置した。このときのダイス内から流出した樹脂はダイス容量の10%であった。その後、再立ち上げを行ったところ、樹脂を流し始めてから2分後にはボトル形状の成形が可能となり、さらに15分後には筋が消えて外観性が良好なボトルを得ることができた。

[0041] なお、この17分間のページに使用した全樹脂量は、3300gであった。

[0042] また、得られたボトル10本について、450ccの水を充填し蓋をして、1mの高さからコンクリートの床に、底部が床と平行となるように室温で50回落下させ、破損したボトルの本数を数え、下記のように評価した(耐落下衝撃性)。

○・・・破損ボトルが1本以下

△・・・破損ボトルが2〜3本

×・・・破損ボトルが4本以上

[0043] 実施例2

実施例1において、放置温度を150℃とし、樹脂の流出量を4%とした以外は同様に行って、再立ち上げを行ったところ、樹脂を流し始めてから2分後にはボトル形状の成形が可能となり、さらに11分後には筋が消えて外観性が良好なボトルを得ることができた。

[0044] なお、この13分間のページに使用した全樹脂量は、3000gであった。

[0045] また、得られたボトルについての評価も同様に行った。

[0046] 実施例3

実施例1において、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.5モル%、MFR12g/10分(210℃、荷重2160g)、ホウ素化合物をホウ素換算で380ppm含有、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で250ppm含有、熔融粘度比4のEVOHを用いて

、樹脂の流出量を35%とした以外は同様に行って、再立ち上げを行ったところ、樹脂を流し始めてから4分後にはボトル形状の成形が可能となり、さらに21分後には筋が消えて外観性が良好なボトルを得ることができた。

[0047] なお、この25分間のページに使用した全樹脂量は、5500gであった。

[0048] また、得られたボトルについての評価も同様に行った。

[0049] 実施例4

実施例3において、停止後にダイスのリップ部に板を当てて、樹脂の流出を抑制した。この時の樹脂の流出量は12%であった。同様に再立ち上げを行ったところ、樹脂を流し始めてから2分後にはボトル形状の成形が可能となり、さらに15分後には筋が消えて外観性が良好なボトルを得ることができた。

[0050] なお、この17分間のページに使用した全樹脂量は、3700gであった。

[0051] また、得られたボトルについての評価も同様に行った。

[0052] 実施例5

実施例1において、加工温度を230℃とし、加工温度のままで放置し、流出量を15%とした以外は同様に行って、再立ち上げを行ったところ、樹脂を流し始めてから3分後にはボトル形状の成形が可能となり、さらに15分後には筋が消えて外観性が良好なボトルを得ることができた。

[0053] なお、この18分間のページに使用した全樹脂量は、4000gであった。

[0054] また、得られたボトルについての評価も同様に行った。

[0055] 実施例6

実施例1において、放置時間を5時間とし、流出量を7%とした以外は同様に行って、再立ち上げを行ったところ、樹脂を流し始めてから2分後にはボトル形状の成形が可能となり、さらに10分後には筋が消えて外観性が良好なボトルを得ることができた。

[0056] なお、この12分間のページに使用した全樹脂量は、2600gであった。

[0057] また、得られたボトルについての評価も同様に行った。

[0058] 実施例7

実施例1において、エチレン含有量32モル%、ケン化度99.5モル%、MFR12g

／10分(210℃、荷重2160g)、酢酸マグネシウムをマグネシウム換算で180ppm含有、熔融粘度比2のEVOHを使用し、流出量を35%とした以外は同様に行って、再立ち上げを行ったところ、樹脂を流し始めてから5分後にはボトル形状の成形が可能となり、さらに20分後には筋が消えて外観性が良好なボトルを得ることができた。

[0059] なお、この25分間のパージに使用した全樹脂量は、5500gであった。

[0060] また、得られたボトルについての評価も同様に行った。

[0061] 比較例1

実施例1において、停止前にEVOH層の押出機を市販のポリエチレン(日本ポリケム社製『ノバテックLD LF542H』)でパージした後、加工機の温度を室温まで低下させ、EVOH層の押出機にはEVOHを入れ、再立ち上げを行ったところ、全層の樹脂を流し始めてからはボトル形状の成形が可能となるまでに20分を要し、さらに筋が消えて外観性が良好なボトルが得られるまでに50分かかった。

[0062] なお、この間のパージに使用した全樹脂量は、16000gであった。

[0063] また、得られたボトルについての評価も同様に行った。

[0064] 比較例2

実施例1において、成形停止後の放置時のダイス温度を230℃とした以外は同様に行って、再立ち上げを行ったところ、樹脂を流し始めてからはボトル形状の成形が可能となるまでに7分を要し、さらに筋が消えて外観性が良好なボトルが得られるまでに35分かかった。

[0065] なお、この42分間のパージに使用した全樹脂量は、9500gであった。

[0066] また、得られたボトルについての評価も同様に行った。

[0067] 比較例3

実施例1において、成形停止後の放置時のダイス温度を80℃とした以外は同様に行って、再立ち上げを行ったところ、樹脂を流し始めてからはボトル形状の成形が可能となるまでに10分を要し、さらに筋が消えて外観性が良好なボトルが得られるまでに30分かかった。

[0068] なお、この間のパージに使用した全樹脂量は、9000gであった。

[0069] また、得られたボトルについての評価も同様に行った。

[0070] 実施例および比較例のボトルの評価結果を表1に示す。

[0071] [表1]

表 1

| | 耐落下衝撃性 |
|-------|--------|
| 実施例 1 | ○ |
| " 2 | ○ |
| " 3 | ○ |
| " 4 | ○ |
| " 5 | ○ |
| " 6 | ○ |
| " 7 | ○ |
| 比較例 1 | × |
| " 2 | △ |
| " 3 | △ |

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の多層構造体の製造方法によれば、特殊なパージ剤を用いることなく、再立ち上げ後早急に良好な成形物を得ることができる。したがって、本発明の多層構造体の製造方法は、各種成形に有用で、特にブロー成形に有効で、ガソリントank等の燃料用容器の成形時に有用な製造方法である。

[0073] また、本発明の多層構造体の製造方法においては、特別なパージ剤を用いることなく、また、再立ち上げ時の昇温時間が節約でき、また、成形機内に残存していたEVOHは再成形開始後一部を廃棄することはあっても、そのまま利用しても得られる成形加工品の耐衝撃性を低下させることがない。

請求の範囲

- [1] エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物および他の樹脂をダイスを有する溶融成形機に供給する工程、ならびに一定時間溶融成形加工を行った後に溶融成形加工を中止し、再度溶融成形加工を開始するまでの間、溶融成形機内に滞留しているエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を溶融成形時の加工温度より0〜100℃低い温度で放置しておく工程からなることを特徴とする多層構造体の製造方法。
- [2] 溶融成形加工を中止し、再度溶融成形加工を開始するまでの間にダイスリップ部から流出するエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物および他の樹脂の容積が、ダイスの容積の2〜30容量%であることを特徴とする請求の範囲第1項記載の多層構造体の製造方法。
- [3] エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が、ホウ素化合物をホウ素換算で10〜5000ppm含有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の多層構造体の製造方法。
- [4] エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の溶融粘度比(190℃で4時間放置後の粘度/190℃で24時間放置後の粘度)が、0.5〜10であることを特徴とする請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の多層構造体の製造方法。
- [5] 多層構造体が、燃料用容器であることを特徴とする請求の範囲第1項、第2項、第3項または第4項記載の多層構造体の製造方法。
- [6] 成形加工が、ダイレクトブロー成形であることを特徴とする請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項または第5項記載の多層構造体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B29C47/92, B29C47/36, B29C49/04//B29K29:00, B29L9:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B29C47/00-47/96, B29C47/00-49/80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2002-307506 A (Nigata Tekko Seikeiki Kabushiki Kaisha), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims; Par. Nos. [0003], [0021] (Family: none) | 1-6 |
| Y | JP 9-323345 A (Toshiba Machine Co., Ltd.), 16 December, 1997 (16.12.97), Claims; Par. Nos. [0004], [0011] (Family: none) | 1-6 |
| Y | JP 2003-192016 A (Toray Industries, Inc.), 09 July, 2003 (09.07.03), Claims; Par. Nos. [0001] to [0005], [0063] (Family: none) | 1-6 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 December, 2004 (08.12.04)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2004 (28.12.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015071

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP 2002-52659 A (Kuraray Co., Ltd.), 19 February, 2002 (19.02.02), Claims; Par. Nos. [0020], [0011] to [0012], [0055] to [0067] (Family: none) | 1-6 |
| Y | JP 10-16024 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 20 January, 1998 (20.01.98), Par. No. [0019] & EP 800910 A1 | 6 |
| A | JP 6-285955 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 11 October, 1994 (11.10.94), Full text (Family: none) | 1-6 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/015071

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷B29C47/92, B29C47/36, B29C49/04
//B29K29:00, B29L9:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷B29C47/00~47/96, B29C49/00~49/80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | JP 2002-307506 A (新潟鐵工成形機株式会社) 2002. 10. 23, 特許請求の範囲, [0003], [0021] (ファミリーなし) | 1-6 |
| Y | JP 9-323345 A (東芝機械株式会社) 1997. 12. 16, 特許請求の範囲, [0004], [0011] (ファミリーなし) | 1-6 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 12. 2004

国際調査報告の発送日

28.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 能宏

4 F

3 1 2 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | JP 2003-192016 A (東レ株式会社) 2003.07.09, 特許請求の範囲, [0001]-[0005], [0063] (ファミリーなし) | 1-6 |
| Y | JP 2002-52659 A (株式会社クラレ) 2002.02.19, 特許請求の範囲, [0020], [0011]-[0012], [0055]-[0067] (ファミリーなし) | 1-6 |
| Y | JP 10-16024 A (日本合成化学工業株式会社) 1998.01.20, [0019] & EP 800910 A1 | 6 |
| A | JP 6-285955 A (積水化学工業株式会社) 1994.10.11, 文献全体 (ファミリーなし) | 1-6 |